

05.07.11,12

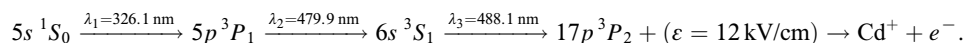
Исследование кинетики испарения кристалла CdS методом лазерной ступенчатой фотоионизации атома

© Р.Р. Аджимамбетов, И.Ш. Муждабаев, А.Т. Турсунов, Э.Э. Халилов

Самаркандский государственный университет им. Алишера Навои,
703004 Самарканд, Узбекистан
e-mail: info@Samarkand.uz

(Поступило в Редакцию 29 мая 2002 г. В окончательной редакции 31 октября 2002 г.)

Методом лазерной резонансной многоступенчатой фотоионизации атома измерены скорости испарения и давления насыщенных паров сульфида кадмия и чистого кадмия в интервалах температур 585–950 и 350–535 К соответственно. Показано, что CdS термически диссоциирует на атомы Cd и молекулы S₂. Атомы кадмия фотоионизовывались по схеме



Минимальное измеренное давление чистого кадмия равно 10^{-11} mm Hg.

В настоящее время известны несколько методов ультрачувствительной и сверхселективной лазерной спектроскопии высокого разрешения [1,2], охватывающих широкий круг исследуемых явлений. В работах [3,4] было определено давление паров RbI и KI путем их фотодиссоциации ультрафиолетовым лазерным излучением. При фотодиссоциации молекул образовывались атомы щелочных элементов в основном состоянии, которые легко детектировались двухступенчатой лазерной фотоионизацией. Авторы работ [5,6] показали, что лазерная спектроскопия позволяет измерять парциальные давления паров элементов в пределах $\delta e \sim 10^{-15}$ mm Hg. В связи с этим особенно перспективным, на наш взгляд, представляется применение методов лазерной резонансной спектроскопии для непрерывного контроля за кинетикой испарения вещества в вакууме [7].

Ранее для измерения давления паров CdS использовались различные методы [8]. Один из наиболее распространенных методов основан на использовании метода высокочувствительной масс-спектрометрии, но при определении парциальных давлений возникали трудности, связанные с перекрытием масс-спектров атомов и молекул [9].

В данной работе для исследования кинетики испарения CdS используется термическая диссоциация молекул CdS с последующей лазерной резонансной ступенчатой фотоионизацией образующихся атомов Cd. Выбор кристалла CdS обусловлен его термическими свойствами, так как он относится к сублимирующим веществам. При относительно низкой температуре происходит интенсивное испарение без его расплавления. Кроме того, кристалл CdS используется при изготовлении различных фотоэлементов и солнечных батарей и входит в состав активных сред полупроводниковых лазеров. Поэтому исследование кинетики испарения CdS представляет самостоятельный интерес.

Методика проведения эксперимента

Схема экспериментальной установки для исследования испарения вещества приведена на рис. 1. Атомный пучок создавался путем термического нагрева образцов CdS и Cd в вакууме с остаточным давлением $\sim 10^{-5}$ mm Hg. Лазерные лучи λ_1 , λ_2 , λ_3 пересекали атомные пучки между двумя электродами ЭЭ, на которые подавался импульс электрического поля. Возникшие

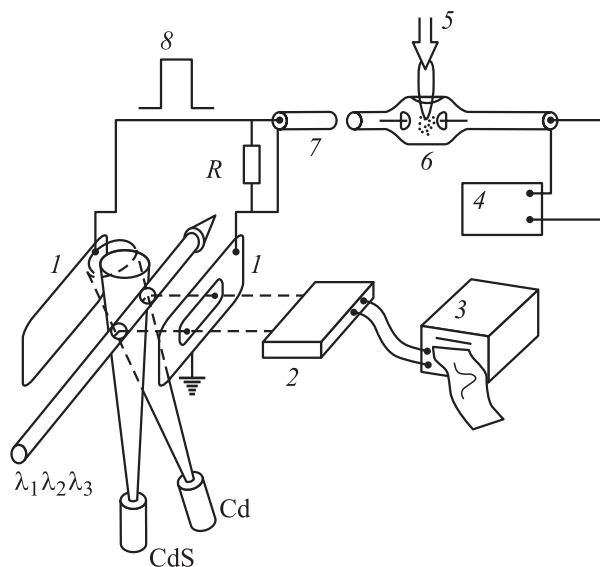
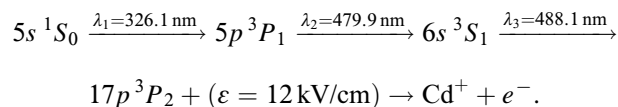


Рис. 1. Экспериментальная установка для лазерного фотоионизационного детектирования атомов кадмия через ридберговские состояния. $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ — лазерные лучи; 1 — электроды; CdS и Cd — атомизаторы с образцами соединения CdS и чистого кадмия соответственно; 2 — вторично-электронный умножитель; 3 — самопишущий прибор; 4 — высоковольтный источник питания; 5 — поджигающий импульс; 6 — разрядник; 7 — кабельная линия задержки; R — шунтирующее сопротивление; 8 — импульс электрического поля.

в результате резонансной селективной фотоионизации ионы кадмия извлекались через щель в одном из электродов и регистрировались вторично-электронным умножителем ВЭУ. Температура атомизаторов с образцами CdS и Cd измерялась термопарой $Ni-Ni/Cr$ и оптическим пирометром. При нагреве CdS диссоциирует на нейтральные атомы Cd и молекулы S_2, S_3 [10]. Поток атомов и молекул, сформированный в пучок, облучался излучением трех лазеров на красителях, накачиваемых азотным лазером (пиковая мощность 900 kW, длительность 8 ns, частота повторения импульсов 10 Hz). Частоты излучения лазеров на красителях были настроены на электронные переходы атома кадмия. Для точной и быстрой настройки длины волны лазерных излучений на всех ступенях возбуждения использовался дополнительный атомизатор с образцом кадмия. Атомные пучки от двух атомизаторов пересекались в области между электродами. В результате такого взаимного расположения формируемых атомных пучков образуется общая зона возбуждения. Общая зона возбуждения позволяет сопоставить количественно ионные сигналы на выходе системы регистрации от каждого из атомных пучков, поскольку условия возбуждения атомов Cd, их ионизации и регистрации ионов практически идентичны. Нами была использована следующая оптимальная схема резонансной фотоионизации атомов кадмия [7]:



Ионизация максимального количества атомов

Для оптимального возбуждения атомов в высоковозбужденное ридберговское состояние необходимо обеспечить насыщение выбранных переходов. Сечение возбуждения σ на последней ступени с возрастанием n^* уменьшается как $\sigma \sim n^{*-3}$. С другой стороны, критическое поле ε_c с ростом n^* падает как $\varepsilon_c \sim n^{*-4}$ ($\varepsilon_c = \varepsilon_0/16n^{*4}$, $\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^9 \text{ V/cm}$, n^* — эффективное главное квантовое число возбужденного состояния). Оптимальным, по-видимому, будет случай, когда применяются поля с напряженностью, доступной в лабораторных условиях. Этому условию для кадмия удовлетворяет $17p^3 P_2$ -состояние ($\varepsilon_c = 8.5 \text{ kV/cm}$).

На рис. 2 приведена зависимость выхода ионов кадмия от плотности энергии импульсов лазера на третьей ступени возбуждения. Аналогичные зависимости были получены для первой и второй ступеней возбуждения. Из этих зависимостей были определены плотности энергии лазерных импульсов, необходимые для насыщения выбранных переходов. Полученные значения равны соответственно $E_1 = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$, $E_2 = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ и $E_3 = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ J/cm}^2$.

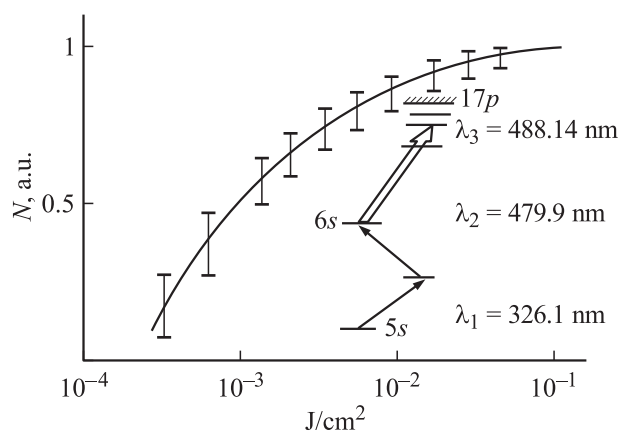


Рис. 2. Зависимость числа ионов кадмия от плотности энергии лазера на третьей ступени возбуждения.

Расчетные значения энергии насыщения для первой и второй ступеней возбуждения равны $E_1 = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^2$ и $E_2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ соответственно. Энергии лазерных импульсов были больше энергии насыщения и соответствовали режиму работы на плато (рис. 2) для всех ступеней. При этом атомы равномерно заселяют состояния в соответствии с их статистическими весами g_i . Заселенность последнего уровня при трехступенчатом возбуждении определяется формулой

$$n_3 = N \cdot g_3 / (g_0 + g_1 + g_2 + g_3) = \frac{5}{12} N,$$

где $N = n_0 + n_1 + n_2 + n_3$ — плотность атомов в зоне возбуждения.

Таким образом, в состояние $17p^3 P_2$ кадмия возбуждается $5/12$ находящихся в зоне возбуждения атомов при напряженности электрического поля $\varepsilon = 12 \text{ kV/cm}$, т.е. ионизируется примерно половина всех атомов, попавших в поле лазерного излучения.

Зависимость числа атомов в пучке от температуры атомизатора

На рис. 3 представлена зависимость выхода ионов кадмия от температуры атомизатора. Экспериментальная и расчетная кривые совпадают при температурах атомизатора выше 350 K. В области температур ниже 320 K проявляется нестабильность фотоионного сигнала. Фоновые ионные импульсы отсутствовали. Нестабильность фотоионного сигнала, по-видимому, обусловлена флуктуациями числа атомов в области взаимодействия с лазерными излучениями, которые при низкой плотности атомного пучка могут быть одного порядка со средним числом атомов в этой области ($N \sim 10$).

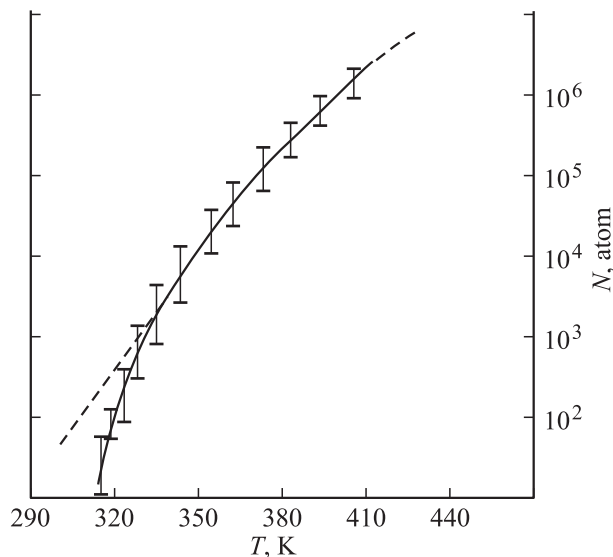


Рис. 3. Зависимость числа атомов Cd в области наблюдения от температуры атомизатора. Пунктир — расчетные значения.

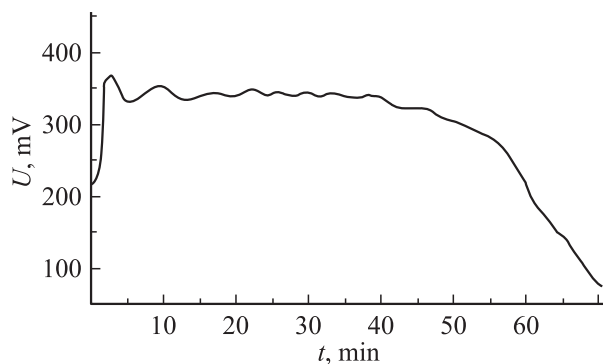


Рис. 4. Зависимость ионного сигнала кадмия от времени испарения при $T = 943$ К и $m = 73$ мг.

Измерение скорости испарения и определение давления паров

Исследование скорости испарения Cd и CdS проводилось путем детектирования фотоионных сигналов Cd при температурах $T = 350$ – 535 К для чистого кадмия и при $T = 585$ – 950 К для кристалла CdS. Мерой скорости испарения CdS является соответствующий ионный сигнал на выходе лазерного фотоионизационного спектрометра, усиленный ВЭУ. На рис. 4 представлена непрерывная запись фотоионного сигнала при испарении образца CdS массой $m = 73$ мг при температуре атомизатора $T = 943$ К. Время испарения равнялось $t = 4200$ с. Стабилизация электропитания атомизатора обеспечивала постоянство процесса испарения.

Перед экспериментом взвешивались пустой тигель и тигель с образцом CdS. По окончании испарения тигель снова взвешивался. Результаты таких взвешиваний подтвердили, что время записи фотоионного сигнала и вре-

мя полного испарения совпадают. Скорость испарения определялась по формуле [11]

$$\theta = m/\chi A_s t = 5.834 \cdot 10^{-2} (M/T)^{1/2} p,$$

где $\chi = 3l/8r = 2.5$ — поправка, l и r — длина и радиус канала атомизатора, соответственно, A_s — площадь канала атомизатора, t — время испарения, m — масса вещества, p — давление насыщенных паров в mm Hg, M — молярная масса CdS, T — температура атомизатора.

Экспериментальные данные по полному изотермическому испарению CdS позволили произвести расчет скорости испарения $\theta = 2.46 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ и давления насыщенного пара $p = 1.078 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$. Зависимость давления насыщенного пара CdS от температуры в интервале 585–950 К можно представить эмпирической формулой

$$\lg P = -(12360 \pm 100)/T + (14.110 \pm 0.036) - 0.99 \lg T.$$

Наблюдаемые температурные зависимости давления обычно экстраполируют на область более высоких температур, где температурная зависимость определяется из независимых измерений. Таким методом находится кривая давления паров в широкой области от 10^3 до 10^{-10} mm Hg (рис. 5).

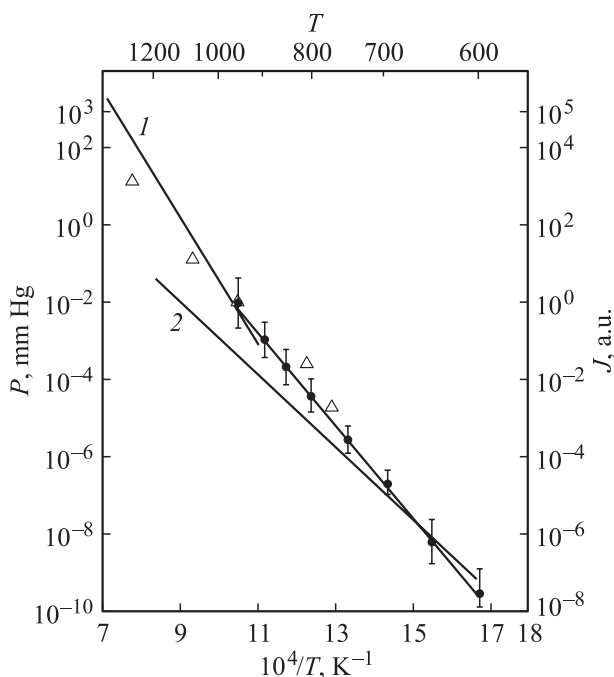


Рис. 5. Зависимость давления паров CdS от температуры, измеренная методом термодиссоциации молекул CdS и последующего резонансного ионизационного детектирования (J) атомов Cd в вакууме. 1 и 2 — кривые, соответствующие уравнениям $\lg p = -11460/T - 2.5 \lg T + 16.06$ [12] и $\lg p = -11760/T + 12.49$ [14]. \triangle — экспериментальные данные из [10]; \bullet — наши результаты.

Из исследований скорости испарения чистого кадмия при различных температурах было определено уравнение для значений давления паров в интервале температур $T = 350\text{--}535\text{ K}$

$$\lg P = -(5472 \pm 100)/T + (8.384 \pm 0.1).$$

Зависимость выхода фотоионов и числа атомов от температуры атомизатора при сверхнизких давлениях паров кадмия (рис. 3) позволила методом калибровки определить минимальное давление паров чистого кадмия, равное 10^{-11} mm Hg , при температуре 300 K.

Обсуждение

Экспериментально показано, что испарение кристалла CdS происходит в виде атомов Cd и молекулы S₂. Детектирование фотоионов кадмия методом лазерной резонансной ионизации позволяет определить скорость испарения и давление паров молекулы CdS. Результаты исследования давления паров CdS незначительно отличаются от литературных данных в области совпадения температурных диапазонов. Это различие, по-видимому, связано с низкой чувствительностью и селективностью классических методов исследований. Таким образом, в нашем эксперименте реализована еще одна возможность метода лазерной фотоионизационной спектроскопии атомов по измерению сверхнизких давлений паров металлов и их соединений.

Список литературы

- [1] *Летохов В.С.* Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 318 с.
- [2] *Demtroder W.* Laser Spectroscopy. Berlin: Springer Verlag, 1996. 466 p.
- [3] *Capelle G.A., Tessup D.A., Borella H.M., Franks L.A.* // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 44 (2). P. 177–181.
- [4] *Fairbank W.M., Hanch T.W., Schawlow A.L.* // J. Opt. Soc. Amer. 1975. Vol. 65. P. 199–204.
- [5] *Andreev S.V., Letokhov B.C., Mishin V.I.* // Opt. Com. 1986. Vol. 57. P. 317.
- [6] *Темиров Ж.П., Турсунов А.Т., Тухлибаев О.* // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 6. С. 709–710.
- [7] *Тухлибаев О., Турсунов А.Т., Халилов Э.Э.* // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 4. С. 605–610.
- [8] *Физика и химия соединений A²B⁶* // Под ред. С.А. Медведева. М.: Наука, 1970. 189 с.
- [9] *Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* // ДАН СССР. 1963. Т. 151. С. 136–139.
- [10] *Технология тонких пленок. Справочник* // Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. М.: Сов. радио, 1977. С. 662.
- [11] *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 715 с.
- [12] *Химическая энциклопедия. Т. 2.* М.: СЭ, 1990. 670 с.
- [13] *Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник* / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. 582 с.